

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-260424
(P2000-260424A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 101/26		C 0 9 D 101/26	5 H 0 1 4
109/08		109/08	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-66659

(22) 出願日 平成11年3月12日 (1999.3.12)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 柳瀬 聡

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 清水 裕之

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

Fターム (参考) 4J038 BA091 BA092 CA041 CA042

MA10 NA26 PB09

5H014 AA02 BB01 EE01 HH08

(54) 【発明の名称】 塗液の保存方法

(57) 【要約】

【課題】 カルボキシメチルセルロースと水を含んだ塗液の変性を抑制し、塗液を長期間保存可能とする方法を提供する。

【解決手段】 カルボキシメチルセルロースおよびステレンブタジエン系ラテックスを主たる成分としたバインダーおよび水を含む電池電極作製の塗液を塗液の凝固点以下の凍結状態で保存する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシメチルセルロースおよびスチレンブタジエン系ラテックスを主たる成分としたバインダーおよび水を含む電池電極作製の塗液において、該塗液を凝固点以下の凍結状態で保存することを特徴とする塗液の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオン二次電池用の電極を作製する際に使用する塗液の保存方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子携帯機器の発達に伴ない、その駆動源となる電池の発達には著しいものがある。その中でもリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有することから特に注目を集めている。機器の小型化、軽量化が可能なことから、リチウムイオン二次電池は、最近、カメラ一体型VTRあるいは携帯電話等の携帯機器に多く使用されるようになってきている。現在、一般的に市販されているリチウムイオン二次電池は、負極活物質に炭素素材、正極活物質にコバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属を含んだリチウム複合酸化物を用い、両極間をリチウムイオンが移動する事によって充放電を行う機構をとる。

【0003】 電池の負極に用いられる活物質としては、リチウム吸蔵可能で、経済性、安全性に優れた物質として炭素材料が主に用いられるが、なかでもグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ピッチコークス、メソフェーズカーボン、ハードカーボンなどは負極活物質として優れた特性を示すことが実証されている。これらの炭素材料は粒子状に粉碎され、バインダーと呼ばれる結着剤とともに水または溶剤に分散され塗液状にされる。この塗液を金属製の集電体状に塗布し、乾燥させることによって電池の負極とすることができる。この時使われるバインダーとしてはフッ素系ポリマーやセルロース系ポリマーなどが好適であり、特にカルボキシメチルセルロースとスチレン-ブタジエン系ラテックスを水とともに分散した系は、炭素材料を負極とした電極作製用塗液として最適である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらカルボキシメチルセルロースとスチレン-ブタジエン系ラテックスを水とともに分散した系を電極用の塗液に用いる場合は次の様な難点が生じる。この塗液を作製し、長期間保存しておくと、時間とともに塗液の粘度が低下し、次第に異臭(腐敗臭)を放つようになる。この原因は主にカルボキシメチルセルロースが水の影響を受けて変性することによるものと考えられる。

【0005】 一般に塗液の粘度は、電極作製工程においては一定に保たれる必要がある重要なファクターであ

り、この値が経時的に変化すると均一な電極を製造することができなくなる。このため実際の電極作製においては、電極作製の塗液を必要量だけ作製し、できるだけ時間をおかずに使用するという処置がとられる。この方法では塗液を作製するたびに精密な粘度調整が必要となる。また一度に大量の塗液を作りだめしておくことができず、極めて不経済である。

【0006】 そこで、本発明は電極作製の塗液を大量に作りだめ可能な長期保存方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ね、次のような方法によれば、カルボキシメチルセルロースと水を含んだ塗液の変性を抑制出来、長期間保存可能であることを見出した。すなわち本発明は、カルボキシメチルセルロースおよびスチレンブタジエン系ラテックスを主たる成分としたバインダーおよび水を含む電池電極作製の塗液において、該塗液を塗液の凝固点以下の凍結状態で保存することを特徴とする塗液の保存方法である。

【0008】 本発明者らは、上記塗液の変性の原因をカルボキシメチルセルロースが水によって加水分解され分子量の低下を起こすためと推測した。そこでこの分解反応を抑制するために塗液を凝固点以下の凍結状態で保存すれば良いと考え、この方法が有効なことを見出した。本発明は、カルボキシメチルセルロースおよびスチレンブタジエン系ラテックスを主たる成分とするバインダーと水を含む電池電極作製の塗液に適用される。ここでカルボキシメチルセルロースおよびスチレンブタジエン系ラテックスを主たる成分とするバインダーとは、バインダーの組成として、カルボキシメチルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースの誘導体、またはそれらの混合物に、スチレンブタジエン系ラテックスが混合している系であり、これがバインダー全体の70重量%以上を占める系を指す。ここでスチレンブタジエン系ラテックスは、カルボキシメチルセルロースのバインダーとしての結着効果を増強させるもので、できあがった塗膜に十分な強度を持たせるために必要である。また残りのバインダー成分としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系バインダーのような通常電極作製のバインダーとして用いられるものを含めることができる。

【0009】 本発明は、これらのバインダーが水によって溶解、分散されている塗液に適用されるが、この時、水の含量は目的とする塗液の粘度に応じて調整されるが、通常、塗液中の固形分が30重量%以上、70重量%以下の範囲となるよう調整される。その際、塗液の中にN-メチルピロリドン、酢酸エチル、エチルセルソブ、メチルセルソルブなどの水以外の溶剤が添加されていても良い。

【0010】 本発明において、電池電極作製の塗液と

は、カルボキシメチルセルロースまたはその誘導体およびスチレンブタジエン系ラテックスを主たる成分とするバインダーと水を含み、電極用の活物質が分散しているものを指す。ここで塗液中のカルボキシメチルセルロースの濃度は特に限定されないが、例えば電極を作製する際、塗工時に適度な粘度となり、かつ電極に十分な結着性をもたせるための濃度として規定すればよい。本発明においては0.3重量%以上3.0重量%未満、好ましくは1.0重量%以上2.0重量%未満が好適であり、この範囲においては本発明の効果は特に顕著である。また塗液中のスチレンブタジエン系ラテックスの濃度としては、0.5重量%以上5.0重量%未満、好ましくは1.0重量%以上3.0重量%未満が好適である。

【0011】本発明の特徴は、このようにして製造された塗液を塗液の凝固点以下の凍結状態で保存することの特徴とする。塗液を凍結することによりカルボキシメチルセルロースの加水分解を完全に抑制し、塗液粘度の低下を防止することができる。またこの場合は塗液を固形物として取り扱うことができるため、溶液状態で保存しておく場合と比較して、取り扱いおよび運搬時に都合がよい。なお塗液を冷凍し凍結状態とする方法は特に限定されず、塗液を適当な容器に入れ、通常の冷凍庫を用いて冷凍すれば良い。凍結状態の塗液を溶液状態に戻す時は、そのまま放置するか、カルボキシメチルセルロースが変性しないよう、50℃以下の温度で加熱し、融解してやれば良い。

【0012】本発明の塗液は、例えば非水系の一次電池、二次電池の電極作製に用いられ、正負極どちらの電極に用いることができるが、特に負極に用いることが好ましい。正極材料としては、コバルト、ニッケル、マンガ、鉄等の一種又は二種以上を含むリチウム含有複合酸化物が用いられる。負極材料としては、グラファイト、ニードルコークスなどの炭素材料が用いられる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0014】

【実施例1】グラファイト(黒鉛化メソフェーズカーボン)97重量比、カルボキシメチルセルロース1重量比、スチレンブタジエンラテックス2重量比の割合で混合し、水に溶解してスラリー状の塗液とした。この塗液の粘度を、東京計器製B型粘度計(B8M)を用いて、4番ローターを使い、12回転/分、25℃で測定したところ、粘度は11300センチポイズであった。この塗液を容器に入れ、マイナス10℃の冷凍庫中で30日間保存した。保存時、塗液は凍結した状態であり、これを解凍するには室温で放置し、塗液温度が25℃になった時点で粘度測定を行ったところ10850センチポイズであり、粘度維持率は96.0%であった。また異臭の発生はなかった。

【0015】

【実施例2】グラファイト(黒鉛化メソフェーズカーボン)97重量比、カルボキシメチルセルロース2重量比、スチレンブタジエンラテックス2重量比の割合で混合し、水に溶解してスラリー状の塗液とした。この塗液の粘度を、東京計器製B型粘度計(B8M)を用いて、4番ローターを使い、12回転/分、25℃で測定したところ、粘度は12800センチポイズであった。この塗液を容器に入れ、マイナス10℃の冷凍庫中で30日間保存した。保存時、塗液は凍結した状態であり、これを解凍するには室温で放置し、塗液温度が25℃になった時点で粘度測定を行ったところ12700センチポイズであり、粘度維持率は99.2%であった。また異臭の発生はなかった。

【0016】

【実施例3】グラファイト(黒鉛化メソフェーズカーボン)97重量比、カルボキシメチルセルロース1重量比、スチレンブタジエンラテックス1重量比の割合で混合し、水に溶解してスラリー状の塗液とした。この塗液の粘度を、東京計器製B型粘度計(B8M)を用いて、4番ローターを使い、12回転/分、25℃で測定したところ、粘度は10850センチポイズであった。この塗液を容器に入れ、マイナス10℃の冷凍庫中で30日間保存した。保存時、塗液は凍結した状態であり、これを解凍するには室温で放置し、塗液温度が25℃になった時点で粘度測定を行ったところ10620センチポイズであり、粘度維持率は97.9%であった。また異臭の発生はなかった。

【0017】

【実施例4】グラファイト(黒鉛化メソフェーズカーボン)97重量比、カルボキシメチルセルロース1重量比、スチレンブタジエンラテックス2重量比の割合で混合し、水に溶解してスラリー状の塗液とした。この塗液の粘度を、東京計器製B型粘度計(B8M)を用いて、4番ローターを使い、12回転/分、25℃で測定したところ、粘度は11300センチポイズであった。この塗液を容器に入れ、マイナス10℃の冷凍庫中で60日間保存した。保存時、塗液は凍結した状態であり、これを解凍するには室温で放置し、塗液温度が25℃になった時点で粘度測定を行ったところ11250センチポイズであり、粘度維持率は99.6%であった。また異臭の発生はなかった。

【0018】

【実施例5】グラファイト(黒鉛化メソフェーズカーボン)97重量比、カルボキシメチルセルロース1重量比、スチレンブタジエンラテックス2重量比の割合で混合し、水に溶解してスラリー状の塗液とした。この塗液の粘度を、東京計器製B型粘度計(B8M)を用いて、4番ローターを使い、12回転/分、25℃で測定したところ、粘度は11300センチポイズであった。この塗液を容器に入れ、マイナス10℃の冷凍庫中で30日間保存した。保存時、塗液は凍結した状態であり、これを容器ごと50℃のお湯につけて解凍し、塗液温度が25℃になった時点で粘度測定を行

ったところ10850センチボイズであり、粘度維持率は96.0%であった。また異臭の発生はなかった。

【0019】

【比較例1】グラファイト(黒鉛化メソフェーズカーボン)97重量比、カルボキシメチルセルロース1重量比、スチレンブタジエンラテックス2重量比の割合で混合し、水に溶解してスラリー状の塗液とした。この塗液の粘度を、東京計器製B型粘度計(B8M)を用いて、4番ローターを使い、12回転/分、25℃で測定したところ、粘度は11300センチボイズであった。この塗液を容器に入れ、5℃の溶液状態で30日間保存した。保存後、塗液温度が25℃になった時点で粘度測定を行ったところ7650センチボイズであり、粘度維持率は67.7%であった。また異臭の発生がみられた。

【0020】

【比較例2】グラファイト(黒鉛化メソフェーズカーボン)97重量比、カルボキシメチルセルロース1重量比、ス

チレンブタジエンラテックス2重量比の割合で混合し、水に溶解してスラリー状の塗液とした。この塗液の粘度を、東京計器製B型粘度計(B8M)を用いて、4番ローターを使い、12回転/分、25℃で測定したところ、粘度は11300センチボイズであった。この塗液を容器に入れ、30℃の溶液状態で30日間保存した。保存後、塗液温度が25℃になった時点で粘度測定を行ったところ5462センチボイズであり、粘度維持率は48.3%であった。また異臭の発生がみられた。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、カルボキシメチルセルロースおよびスチレンブタジエン系ラテックスを主たる成分としたバインダーおよび水を含む電池電極作製の塗液において、該塗液を凝固点以下の凍結状態で保存することにより、長期保存による塗液の粘度低下と異臭の発生を防止することができる。

Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM

SERVICES

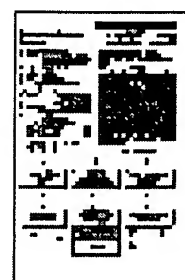
INSIDE DELPHION

[Home](#) | [Work File](#) | [My Account](#) | [Products](#) | [News](#) | [Events](#)
[Search: Quick](#) | [Intranet](#) | [Boolean](#) | [Advanced](#)

The Delphion Integrated View

Buy Now: PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) [Email this to a friend](#)Title: **JP2000260424A2: PRESERVING METHOD OF COATING LIQUID**Country: **JP Japan**Kind: **A2 Document Laid open to Public inspection !**Inventor: **YANASE SATOSHI;
SHIMIZU HIROYUKI;**Assignee: **ASAHI CHEM IND CO LTD**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **Sept. 22, 2000 / March 12, 1999**Application Number: **JP1999000066659**IPC Code: **H01M 4/04; C09D 101/26; C09D 109/08;**Priority Number: **March 12, 1999 JP1999000066659**Abstract: **Problem to be solved:** To allow long-term preservation for previous preparations by preserving a coating liquid comprising a binder mainly consisting of carboxymethyl cellulose and styrene butadiene group latex and water for formation of battery electrodes in a frozen condition below a melting point of the coating liquid.**Solution:** A binder consists of carboxymethyl cellulose or its derivative, or a mixture of them and styrene butadiene latex, and in a coating, a carboxymethyl cellulose concentration is 1.0-2.0 wt.% desirably. A method for freezing the coating is not restricted especially, and the coating is put in an appropriate container and frozen by means of a usual freezer. For example, 97 wt.% of graphite (graphite meso-phase carbon), 1 wt.% of carboxymethyl cellulose, and 2 wt.% of styrene butadiene latex are mixed together and dissolved in water into a coating liquid so as to be reserved in a freezer at -10°C.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

Family: [Show 2 known family members](#)Other Abstract Info: **CHEMABS 133(18)254958P CHEMABS 133(18)254958P**[View Image](#)

1 pag

[this for the Gallery...](#)[Nominate](#)



(19)

(11) Publication number: **2000260424 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **11066659**(51) Intl. Cl.: **H01M 4/04 C09D101/26 C09D109/08**(22) Application date: **12.03.99**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **22.09.00**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **YANASE SATOSHI
SHIMIZU HIROYUKI**

(74) Representative:

**(54) PRESERVING METHOD
OF COATING LIQUID**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To alloy long-term preservation for previous preparations by preserving a coating liquid comprising a binder mainly consisting of carboxymethyl cellulose and styrene butadiene group latex and water for formation of battery electrodes in a frozen condition below a melting point of the coating liquid.

SOLUTION: A binder consists of carboxymethyl cellulose or its derivative, or a mixture of them and styrene butadiene latex, and in a coating, a carboxymethyl cellulose concentration is 1.0-2.0 wt.% desirably. A method for freezing the coating is not restricted especially, and the coating is put in an appropriate container and frozen by means of a usual freezer. For example, 97 wt.% of graphite (graphite meso-phase carbon), 1 wt.% of carboxymethyl cellulose, and 2 wt.% of styrene butadiene latex are mixed together and dissolved in water into a coating liquid so as to be reserved in a freezer at -10°C.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO